

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **53029291 A**

(43) Date of publication of application: **18.03.1978**

(51) Int. Cl **C08J 5/22**

// C08F259/08, C25B 1/46, C25B 13/08

(21) Application number: **51103599**

(22) Date of filing: **01.09.1976**

(71) Applicant: **TOYO SODA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAHASHI KENJI**

KIYOTA TORU

ASAUMI SHUNICHI

SHIMIZU AKIHIKO

(54) **CATION EXCHANGE MEMBRANE AND
PRODUCTION OF THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a durable membrane with OH⁻

permeation inhibiting property and low membrane resistance by impregnating a perfluorocarbon polymer membrane having sulfonic acid group with sultone ring-forming diolefin monomers and polymerizing the monomers.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

公開特許公報

昭53—29291

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)3月18日
 C 08 J 5/22 // 13(9) F 131 7003—4A
 C 08 F 259/08 26(3) E 122 6779—45 発明の数 2
 C 25 B 1/46 13(7) D 14 7268—4A 審査請求 未請求
 C 25 B 13/08 15 F 212.121 7268—4A

(全 5 頁)

④陽イオン交換膜および該膜の製法

①特 願 昭51—103599

②出 願 昭51(1976)9月1日

⑦発 明 者 高橋堅二

新南陽市大字富田4560番地

同

清田徹

新南陽市大字富田4560番地

⑦発 明 者 浅海俊一

新南陽市大字富田4560番地

同

清水明彦

新南陽市大字富田4560番地

⑦出 願 人 東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

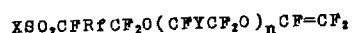
1.発明の名称

陽イオン交換膜および該膜の製法

2.特許請求の範囲

(1) スルホン酸基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜に存在するサルトン環を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜。

(2) スルホン酸基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜が一般式、



(式中、XはOH、フッ素またはOZで、Zは第4級アンモニウムラジカル、Rfは1ないし10個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1ないし3の整数である)で表わされるパーフルオロカーボンスルホンフルオライドとフッ化ビニル、フッ化ビニリデ

ン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体より得られる膜である特許請求の範囲第(1)項記載の陽イオン交換膜。

(3) サルトン環を含む重合体が、サルトン環を形成しうるジオレフィン単量体の単独重合体または架橋剤および/またはその他の単量体との共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の陽イオン交換膜。

(4) 架橋剤がジビニルベンゼン、ブタジエン等のジオレフィン系単量体および/または一般式 $CF_2=CF-O-(CF_2-CF_2-O)_nCF=CF_2$ (ただし、nは1ないし3の整数である)で表わされるようなフッ素系ジオレフィンである特許請求の範囲第(3)項記載の陽イオン交換膜。

(5) スルホン酸基および/または加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜にサルトン環を形成しうるジオレフィン単量体を必要に

応じて架橋剤および／またはその他の単量体とともに含浸せしめたのち重合することおよび上記において加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜を用いる場合は、さらにスルホン酸基になりうる基をスルホン酸基に変換することからなることを特徴とするスルホン酸基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜に存在するサルトン環を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜の製法。

- (6) スルホン酸基および／または加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜が一般式
- $$XSO_2CFRfCF_2-O\leftarrow CFYCF_2-O\rightarrow_n CF=CF_2$$
- (式中XはOH、フッ素またはOZで、Zは第4級アンモニウムラジカル、Rfはフッ素または1ないし10個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1ないし3の整数で

ある)で表わされるパーフルオロカーボンスルホンフルオリドとフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体より得られる膜である特許請求の範囲第(5)項記載の陽イオン交換膜の製法。

- (7) 架橋剤がジビニルベンゼン、ブタジエン等のジオレフィン系単量体および／または一般式
- $$CF_2=CF-O\leftarrow CF_2-CF_2-O\rightarrow_n CF=CF_2$$
- (ただし、nは1ないし3の整数である)で表わされるようなフッ素系ジオレフィンである特許請求の範囲第(5)項記載の陽イオン交換膜の製法。
- (8) 重合が熱重合またはラジカル開始剤重合でなされる特許請求の範囲第(5)項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた陽イオン選択透過性を有し、かつ、耐薬品性、耐熱性ならびに機械的強度を

ね備えた膜抵抗の小さな陽イオン交換膜およびその製造法に関し、特にアルカリ金属ハロゲン化物の電解用隔膜として好適な陽イオン交換膜およびその製造法に関するものである。

陽イオン交換膜は、その陽イオン選択透過性を利用して種々の工業的応用がなされている。例えば、電気透析用隔膜として陰イオン交換膜あるいは中性隔膜と組み合わせて用いることによつて食塩製造のための海水濃縮、炭水製造のためのかん水や海水の脱塩、メッキ廃液からの有用金属塩の回収、下水の高次処理、有機酸の濃縮回収、糖類の精製などに用いられ、電極反応用隔膜としては燃料電池用、アクリロニトリルからアジポニトリルへの二量化など多くの用途に利用されている。陽イオン交換膜のこれらへの応用にあつては、種々の特性を具備することが要求されるが、それらのうちもつとも重要視されるものは、特殊な場合を除けば陽イオン選択透過性と耐久性である。

イオン交換膜の出現以来、イオン選択透過性および耐久性の向上には多くの努力が払われ、その

結果、陽イオン交換膜についてはスルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン系重合体を原型とした膜が開発され、多くの場合に満足すべき選択透過性と耐久性を備えたものが供給されている。

しかし、イオン交換膜の使用される条件は、排水、排液処理あるいは食塩電解への応用などにみられるように、ますます苛酷になる傾向にあり、膜の耐久性の一層の向上が要求されている。

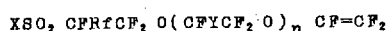
また、選択透過性についても、従来の陽イオン交換膜では十分優れたものはなく、多くの陰イオン透過については、良好な阻止性を示すが、水酸イオンを含む電解質水溶液では陽イオン輸率は著しく低下する。これは、水溶液中では水酸イオンの易動度が他の陰イオンに比べて著しく大きく、水酸イオンの膜透過性を十分に阻止し得ないことによるものであるが、このことは、水酸イオンを含む条件下で陽イオン交換膜を使用する場合、例えば、食塩電解用隔膜として用いる場合には、電流効率の低下をもたらすので、重大な問題である。

本発明者らは、耐久性、陽イオン選択透過性に関する要求を満足させ、かつまた、膜抵抗の小さな陽イオン交換膜の開発について鋭意研究を行いスルホン酸基を結合しているパーフルオロカーボン重合体にサルトン環を導入することによつて、小さな膜抵抗、すぐれた陽イオン選択透過性を有し、かつ耐久性、機械的強度のすぐれた陽イオン交換膜を発明するに至つたものである。

すなわち、本発明はスルホン酸基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜内に存在するサルトン環を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜およびスルホン酸基および/またはスルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜にサルトン環を形成しうるジオレフィン単量体を必要に応じて架橋剤やその他の単量体とともに含浸せしめたのち重合すること、スルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン重合体膜を用いる場合は、さらに加水分解によつてスルホン酸基になりうる基をスルホン酸基に変換することからな

得ることができる。

スルホン酸基を含むこのようなパーフルオロカーボン重合体膜としては、種々の構造のものが使用可能であるが、例えば、一般式



(式中XはOH、フッ素またはOZで、Zは第4級アモンニウムラジカル、Rfはフッ素または1ないし

10個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1ないし3の整数である)とフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体膜を挙げることができ、この加水分解した型のパーフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜は、直鎖状のポリマー構造をもつため、種々の単量体や溶媒中で比較的よく膨潤するので、本発明の膜製造にとくに好適である。

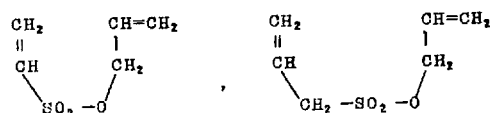
ることを特徴とする膜抵抗が小さく、耐久性が優れ、かつ水酸イオンに対して良好な透過阻止性を示す陽イオン交換膜およびその製法に関するものである。

本発明で得られた陽イオン交換膜は、従来の陽イオン交換膜の応用される分野には膜がそれらの条件下で不都合な反応を生じたりすることがなければ、何ら支障なく用いることができるが、本発明の陽イオン交換膜の最大の特徴は、その優れたOHイオン透過阻止性と耐久性、そして小さな膜抵抗にあり、このような特徴は、ハロゲン化アルカリの電解における隔膜、例えば食塩電解用隔膜として使用されるときに最も効果をあらわす。

本発明の陽イオン交換膜の母体膜となるスルホン酸基を含むパーフルオロカーボン重合体は、スルホン酸基あるいは加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているパーフルオロカーボン単量体を単独であるいは共重合可能な他の単量体とともにラジカル重合したものを膜状に成形し、あるいはさらに、加水分解することによつて

このパーフルオロカーボン重合体膜は、必要によりテフロン繊維などで補強されたものであつてもよい。

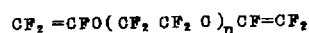
サルトン環の導入は、サルトン環を形成しうるジオレフィン単量体をパーフルオロカーボン重合体膜に含浸せしめたのち重合すればよい。サルトン環を形成しうるジオレフィン単量体としては、例えば、



をあげることができる。

上記のような単量体のみを含浸して重合しただけでは重合体が系外に溶け出す可能性のある場合には、架橋剤を添加すればよい。

架橋剤としては、ジビニルベンゼンあるいはブタジエン等のジオレフィン系単量体の他に、



(ただし、nは1ないし3の整数である)の如き

フッ素系ジオレフィンなどを用いることができる。

サルトン環を形成しうる上記のような単量体と架橋剤との溶液を作成し、ラジカル開始剤として例えば、過酸化ベンゾイルを添加したのち、前記パーフルオロカーボン重合体膜を浸漬する。

浸漬する温度は -10°C でないし 100°C の範囲であるが、好ましくは、 20°C でないし 60°C の範囲である。浸漬時間は5分ないし50時間である。このようにしてパーフルオロカーボン重合体膜中に含浸させた単量体を次いで重合するのであるが、その場合の温度は 60°C でないし 200°C の範囲である。好ましくは 80°C でないし 150°C の範囲である。

これらの単量体の該パーフルオロカーボン重合体膜への含浸にあたっては、必要に応じて適当な溶媒を用いてもよい。

溶媒としては、メタノール、エタノールのようなアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルのような脂肪族エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのような環状エーテル類な

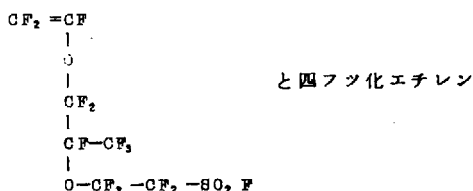
どが用いられる。含浸させた単量体を重合する方法として上記のラジカル開始剤を用いる重合の他に熱重合でも行うこともできる。

以下、実施例でもつて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、膜の輸率は、 0.5N NaOH と 25N NaOH の間で発生する膜電位をネルンストの式に適用して求めた。

膜抵抗は、 20% NaOH 中で 25°C で $10000/\text{s}$ の交流ブリッジ法で測定した。

実施例 1



を常法に従つて共重合し、成型し、加水分解してスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合

体膜を作成した。この膜の交換容量は 0.9meq/g 乾燥樹脂であつた。この膜の膜抵抗は $2.0\ \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸率は 82% であつた。

アリルビニルスルホネート25重量部、ジビニルベンゼン1重量部、ジエチルエーテル74重量部からなる均一な溶液に上記のパーフルオロカーボン重合体膜を 25°C で5時間浸漬したのち膜を取り出し、表面をきれいにふきとり、ガラス板にはさみ、 90°C 、2.5時間加熱重合させた。このようにして得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は $2.5\ \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸率は 93% であつた。

実施例 2

実施例1で使用したパーフルオロカーボン重合体膜をアリルアリルスルホネート30重量部、ジビニルベンゼン2重量部、ジエチルエーテル68重量部からなる均一な溶液に 25°C で6時間浸漬した。

その後、実施例1と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は

$2.9\ \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸率は 95% であつた。

実施例 3

アリルビニルスルホネート25重量部、1-クロロブタジエン1重量部、ジエチルエーテル74重量部からなる均一な溶液に過酸化ベンゾイル 0.03% を添加した。この溶液に実施例1で使用したパーフルオロカーボン重合体膜を 25°C で6時間浸漬した後、膜を取り出し表面をふきとり、ガラス板にはさみ 80°C で20時間重合した。得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は $2.8\ \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸率は 95% であつた。

実施例 4

陽イオン交換膜(Du Pont社製 商品名 Nafion 315)をアリルビニルスルホネート25重量部、ジビニルベンゼン1重量部、ジエチルエーテル74重量部からなる均一な溶液に 25°C で5時間浸漬したのち、実施例1と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。得ら

れた陽イオン交換膜の膜抵抗は $4.6 \Omega \text{cm}^2$, 陽イオン輸率は 97 % であつた。

Nafion® 315 の膜抵抗は $5.6 \Omega \text{cm}^2$, 陽イオン輸率は 90 % であつた。

実施例 5

アリルアリルスルホネート 30 重量部 , ジビニルベンゼン 2 重量部 , ジエチルエーテル 68 重量部からなる均一な溶液に過酸化ベンゾイル 0.03 % を添加した。この溶液に実施例 4 で使用した膜を 25℃ で 6 時間浸漬した後、実施例 3 と同様の処理をほどこすことにより陽イオン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は $5.0 \Omega \text{cm}^2$, 陽イオン輸率は 96 % であつた。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社